

УДК 548.736.6

ДИССИММЕТРИЗАЦИЯ В МИНЕРАЛАХ ГРУППЫ ЭВДИАЛИТА. I. УПОРЯДОЧЕННАЯ МОДЕЛЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ АМАБЛИТА-(Ce) В РАМКАХ $R\bar{3}$ -СИММЕТРИИ

© 2024 г. Р. К. Расцветаева^{1,*}, С. М. Аксенов^{2,3}, В. М. Гридчина¹, Н. В. Чуканов⁴¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия²Лаборатория арктической минералогии и материаловедения, ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия³Геологический институт, ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия⁴ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

*E-mail: rast.crys@gmail.com

Поступила в редакцию 22.05.2024 г.

После доработки 15.06.2024 г.

Принята к публикации 18.06.2024 г.

Кристаллическая структура недавно открытого минерала группы эвдиалита амаблита-(Ce) $\text{Na}_{15}[(\text{Ce}_{1.5}\text{Na}_{1.5})\text{Mn}_3]\text{Mn}_2\text{Zr}_3\text{Si}[\text{Si}_{24}\text{O}_{69}(\text{OH})_3](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, найденного в гипергиперитовом пегматите массива Сент-Амбл (Канада), решена методом рентгеноструктурного анализа в рамках пр. гр. $R\bar{3}$. Амаблит-(Ce) — представитель группы эвдиалита с самым низким содержанием кальция и отличается от других представителей этой группы доминированием лантаноидов в части связанных ребрами октаэдров шестичленного кольца. Параметры элементарной ячейки минерала: $a = 14.1340(2)$, $c = 30.378(1)$ Å, $V = 5255.6(3)$ Å³. Предложена модель распределения катионов в кристаллической структуре амаблита-(Ce) в рамках низкосимметричной пр. гр. $R\bar{3}$. Полученные 162 независимые позиции уточнены в изотропно-анизотропном приближении атомных смещений с использованием $3968 F > 3\sigma(F)$, $R = 4.6\%$. Несмотря на достаточно близкие результаты, переход от пр. гр. $R\bar{3}$ к $P\bar{3}$ позволяет получить более детальную информацию о локальном распределении ряда элементов по позициям каркаса. Проведено сравнение моделей кристаллической структуры амаблита в рамках симметрии $R\bar{3}$ и $P\bar{3}$, а также других низкокальциевых минералов группы эвдиалита, изученных ранее в рамках нескольких пространственных групп.

DOI: 10.31857/S0023476124050047, EDN: ZDOJHZ

ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о реальной симметрии и симметричной статистике минералов и кристаллических структур неорганических соединений в настоящее время стоит достаточно остро [1–3], так как она зависит в большой степени от условий их кристаллизации, связана со структурной сложностью [4] и служит диагностическим признаком для ряда порообразующих минералов [5]. Среди порообразующих минералов это было показано, в частности, на примере представителей надгруппы амфибола [6], групп пироксенов [7] и везувиана [8]. Поскольку симметрия минерала зависит от локальных особенностей распределения катионов по позициям [9], для минералов сложного состава предложено

уточнение их кристаллических структур в рамках нескольких пространственных групп, что позволяет сравнить полученные модели и выбрать оптимальную. Данный подход хорошо себя зарекомендовал при структурном анализе минералов ташелгита [10] и кристофшеферита-(Ce) [11].

В случае сложных микропористых цирконо- и титаносиликатов изменение симметрии преимущественно связано с характером упорядочения внекаркасных катионов и анионов по позициям, располагающимся в крупных пустотах и широких каналах [12, 13], а их подвижность определяет важные ионообменные свойства [14] и способность к гидратации с образованием сложных гидратных комплексов протона $[\text{H}_{2n+1}\text{O}_n]^+$ [15–17].

Цирконосиликаты группы эвдиалита [18] характеризуются сложной кристаллической структурой с каркасом состава $\{\text{Ca}_6\text{Zr}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]_2[\text{Si}_9\text{O}_{27}]_2\}^{24-}$ из кремнекислородных колец двух типов, объединенных изолированными октаэдрами циркония и уникальными шестичленными кольцами, состоящими из связанных ребрами октаэдров кальция [19–23]. Широкий изоморфизм в позициях каркаса и его полостей — причина чрезвычайного кристаллохимического разнообразия минералов этой группы [24]. Симметрия минералов группы эвдиалита в основном зависит от особенностей химического состава [25], а также от условий их кристаллизации. Эвдиалиты, формирующиеся на ранней стадии кристаллизации при высоких температурах, характеризуются центросимметричной пр. гр. $R\bar{3}m$. С понижением температуры в условиях более медленной кристаллизации сложный состав эвдиалитов упорядочивается в рамках ацентричных пр. гр. $R\bar{3}m$ и $R3$. Этот переход является следствием скорее кинетических факторов, чем термодинамических (температура, давление), и связан с уменьшением скорости процесса при понижении температуры. Однако химический состав также влияет на симметрию минералов этой группы. Причиной понижения симметрии в них в первую очередь является упорядочение относительно тяжелых элементов гетерополиэдрического каркаса, в то время как вклад в понижение симметрии более легких внекаркасных атомов менее существенен. Установлено [26], что среди минералов с пр. гр. $R3$ возможно упорядочение с дальнейшим понижением симметрии и переходом в пр. гр. $P3$ в семействе низкокальциевых представителей, в которых отсутствие плоскости симметрии обусловлено упорядочением состава в уникальных шестичленных кольцах, образованных связанными по ребрам октаэдрами, при замещении кальция марганцем, железом, редкоземельными элементами и рядом других элементов.

Минералы группы эвдиалита характеризуются широкими вариациями содержания кальция, что является важным геохимическим маркером [19]. Как правило, этот элемент доминирует во всех октаэдрах шестичленного кольца. В представителях группы с наиболее высоким содержанием кальция (фекличевите, моговидите и голышевите) кальций не только полностью заселяет эти октаэдры, но и доминирует в одной или двух внекаркасных позициях. Низкое содержание кальция характерно для минералов группы эвдиалита из ультраагпаитовых горных пород. В этих минералах кальций преобладает только в трех октаэдрах шестичленного кольца, упорядочиваясь там с Mn^{2+} или Fe^{2+} . В структуре минерала воронковита с еще более низким содержанием кальция Са-доминантные позиции отсутствуют, и в октаэдрах шестичленного кольца чередуются Na- и Mn-доминантные позиции.

Факт нарушения R -центрировки ячейки установлен в ряде минералов группы эвдиалита благодаря присутствию в экспериментальных данных значительного количества неслабых рефлексов, не отвечающих законам погасания R -решетки, что позволило в рамках пр. гр. $P3$ получить дополнительную информацию о распределении катионов по позициям их структуры [26, 27]. В настоящей работе повторно изучена структура нового минерала амаблита-(Ce) — редкоземельного представителя группы эвдиалита, характеризующегося наименьшим среди всех известных минералов группы эвдиалита содержанием Са [28].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Амаблит-(Ce) $\text{Na}_{15}[(\text{Ce}_{1.5}\text{Na}_{1.5})\text{Mn}_3]\text{Mn}_2\text{Zr}_3\text{Si}[\text{Si}_{24}\text{O}_{69}(\text{OH})_3](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — новый минерал, найденный в ультраагпаитовом пегматите массива Сент-Амабль (Канада) и названный по месту находки, утвержден Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации в качестве нового минерального вида с симметрией $R3$ [28]. Его химический состав исследован методом рентгеноспектрального микроанализа с использованием растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 400 пА) и системы INCA Energy 450 для регистрации рентгеновского излучения и расчета состава образца. Химическая формула, рассчитанная на 25.12 атомов Si (согласно данным рентгеноструктурного анализа), имеет следующий вид ($Z = 3$): $\text{H}_{5.76}\text{Na}_{14.0}\text{K}_{0.27}\text{Ca}_{1.03}\text{Ce}_{0.78}\text{La}_{0.58}\text{Nd}_{0.11}\text{Pr}_{0.03}\text{Mn}_{3.55}\text{Fe}_{0.92}\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{2.77}\text{Hf}_{0.035}\text{Nb}_{0.35}\text{Si}_{25.12}\text{Cl}_{0.22}\text{O}_{75.36}$.

Для сбора дифракционных данных использован монокристалльный CCD-дифрактометр Rigaku XtaLAB Synergy-S (MoK_α -излучение). Параметры тригональной элементарной ячейки: $a = 14.1340(2)$, $c = 30.378(1)$ Å, $V = 5255.6(3)$ Å³. Повторное исследование проведено на основе того же массива дифракционных данных в рамках пр. гр. $P3$.

Модель структуры в пр. гр. $P3$ была получена с использованием процедуры “коррекции фаз”, разработанной в рамках программы AREN [29]. В качестве стартового набора взяты координаты атомов каркаса $R3$ -амаблита-(Ce). После нескольких итераций из исходного фрагмента, содержащего 35 каркасных позиций, были получены 162 позиции, отвечающие полной модели $P3$ -структуры с R -фактором ~26%. Элементы распределяли по позициям на основе кристаллохимических критериев с учетом рассеивающей способности каждой позиции [30] и в соответствии с данными химического состава. Совокупность редкоземельных элементов моделировали атомом церия. Дальнейшее уточнение в изотропно-анизотропном приближении снизило R -фактор до 4.6%. Ряд позиций уточняли с

использованием смешанных кривых атомного рассеяния минерала. Все расчеты выполнены по системе кристаллографических программ AREN [29]. Характеристика кристалла и данные эксперимента приведены в табл. 1, а уточненные структурные параметры и характеристики основных координационных полиэдров каркаса — в табл. 2, 3. Позиции SiO_4 -тетраэдров и атомов О каркаса, а также позиции $M3$, $M4$ и внекаркасных атомов N близки по своим характеристикам к значениям, полученным в рамках R -центрированной решетки, и в настоящей работе не приведены.

ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Амаблит-(Се) изоструктурен остальным 12-слойным представителям группы эвдиалита с пр. гр. $R3$ и относится к подгруппе онейллита. Повторное изучение минерала показало, что он обладает рядом химических и структурных особенностей, которые детализированы в ключевых позициях структуры при понижении симметрии до $P3$.

Единая в R -ячейке позиция Z распадается на три независимые позиции ($Z1$, $Z2$ и $Z3$), занятые атомами Zr с примесью Hf и Ti , которые распределены по этим позициям неравномерно. В одной из них ($Z3$ -октаэдр) фиксируется Hf , а другая ($Z1$ -октаэдр) содержит в качестве примеси атомы Ti . Октаэдры $Z2$ и $Z3$ более правильные (расстояния катион–анион находятся в пределах

1.98–2.13 Å), в то время как содержащий Ti октаэдр $Z1$ более искажен с расстояниями катион–лиганд в пределах 1.93–2.17 Å (табл. 3).

Особенностью химического состава амаблита-(Се) является низкое содержание кальция, он дополнен атомами Mn , а также Na и Ce приблизительно в равных количествах. Эти элементы упорядочились в пр. гр. $R3$ следующим образом: один октаэдр ($M1.1O_6$) занят преимущественно атомами марганца [$Mn_{0.83}Ce_{0.10}Ca_{0.07}$], в то время как во втором ($M1.2O_6$ -октаэдр) присутствуют натрий, кальций и церий в близких количествах с доминированием последнего [$Ce_{0.38}Na_{0.35}Ca_{0.27}$]. В $P3$ -модели амаблита-(Се) каждому из двух октаэдров соответствуют три октаэдра, связанные псевдотрансляциями R -решетки. Все шесть независимых $M1$ -позиций характеризуются индивидуальными составами (табл. 3), а также размерами октаэдров с разной степенью их искажения. Октаэдру $M1.1O_6$ соответствуют три октаэдра ($M1.1$ – $M1.3$), в которых доминируют атомы Mn . Второму $M1.2O_6$ -октаэдру соответствуют три октаэдра ($M1.4$ – $M1.6$), в которых доминирует каждый из элементов: Ce , Na и Ca . Если в первой тройке октаэдров средние расстояния между центрирующими их катионами и анионами находятся в пределах 2.36–2.42 Å, то во второй тройке октаэдры искажены сильнее. Наиболее искажен NaO_6 -октаэдр с расстояниями Na – O = 2.00–2.69 Å (среднее 2.32 Å), в то время как атомы Ce образуют наиболее правильный октаэдр (Ce – O = 2.01–2.27 Å, среднее 2.15 Å).

Хотя в $P3$ -модели амаблита-(Се) все три позиции в $M2$ -микрообласти заняты атомами Mn , заселенность этих позиций и их полиэдры различны. Две позиции $M2.2$ и $M2.3$ с заселенностью (Mn, Fe) 0.7 и 0.9 соответственно находятся в квадратной координации с расстояниями до вершин квадрата в пределах 2.12–2.36 Å (средние 2.16 и 2.19 Å соответственно). Наименее заселенная позиция $M2.1$ находится в искаженном пятивершиннике с расстояниями 1.93–2.42 Å (среднее 2.24 Å). Эти особенности, понижающие симметрию амаблита, могут усиливаться также за счет распределения атомов Mn и Fe .

Поскольку $M2$ -позиции находятся между ребрами различных по составу $M1$ -октаэдров соседних шестерных колец, их полиэдры объединяют эти октаэдры, и таким образом в структуре амаблита-(Се) реализуется послойный (в плоскостях, перпендикулярных осям третьего порядка) блочный изоморфизм на трех уровнях структуры (рис. 1). Распределение атомов Mn и Fe в $M2$ -позициях с учетом локального баланса зарядов на анионах позволяет выделить четыре типа триплетов: [Mn^{VI} – Mn^{IV} – Na^{VI}], [Mn^{VI} – Fe^{IV} – Ce^{VI}], [Mn^{VI} –□– Ca^{VI}] и статистически замещающий третий тип триплета (Mn^{VI} – Mn^{V} – Ca^{VI}) на уровне z = 0.33 и 0.66 соответственно.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры амаблита-(Се)

Упрощенная формула ($Z = 3$)	$Na_{15}[(Ce_{1.5}Na_{1.5})Mn_3]Mn_2Zr_3\Box Si[Si_{24}O_{69}(OH)_3](OH)_2 \cdot H_2O$
$a, c, \text{Å}$	14.134(3), 30.3780(11)
$V, \text{Å}^3$	5255.6(3)
Сингония, пр. гр., Z	Тригональная, $P3$, 3
Размеры кристалла, мм	$0.18 \times 0.12 \times 0.09$
Дифрактометр	Rigaku XtaLAB Synergy-S
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	MoK_{α} ; 0.71073
Пределы h, k, l	$-19 < h < 21, -21 < k < 21, -41 < l < 45$
Общее количество / число независимых отражений с $F > 3\sigma F$, $R_{\text{уср}}, \%$	6914 / 3968 / 0.021
Метод уточнения	МНК по F
$R, \%$	4.6
Программы	AREN [29]

Таблица 2. Координаты и эквивалентные параметры атомных смещений, кратность (Q) и заселенность (q) позиций в ключевых фрагментах каркаса $P3$ -амабита-(Се)

Позиция	x/a	y/b	z/c	Q	q	$B_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$
Z1	−0.0035(1)	0.5105(1)	0.5000(1)	3	1	1.67(2)
Z2	0.1656(1)	0.3303(1)	0.8337(1)	3	1	1.62(3)
Z3	0.3334(1)	0.1733(1)	0.1671(1)	3	1	1.00(2)
M1.1	−0.0006(1)	0.2357(1)	0.0002(1)	3	1	0.56(2)
M1.2	0.6666(2)	0.5972(2)	0.3335(1)	3	1	0.96(3)
M1.3	0.0855(1)	0.4200(1)	0.6669(1)	3	1	0.63(5)
M1.4	0.2385(5)	0.2349(4)	−0.0005(2)	3	1	1.29(9)
M1.5	0.3914(1)	0.3338(1)	0.3336(1)	3	1	1.75(1)
M1.6	0.0741(2)	0.6656(2)	0.6670(1)	3	1	1.38(3)
M2.1	0.3851(5)	0.1882(5)	0.6708(2)	3	1	1.59(9)
M2.2	0.1768(3)	0.3622(4)	0.3317(1)	3	1	1.78(8)
M2.3	0.5020(2)	0.5144(2)	0.0013(1)	3	1	1.78(6)
O1	0.0430(15)	0.2584(14)	0.7897(3)	3	1	2.6(3)
O2	0.0696(13)	0.4348(10)	0.4609(4)	3	1	2.0(3)
O3	0.4096(10)	0.1016(8)	0.1347(3)	3	1	1.2(3)
O4	0.3102(10)	0.1686(10)	0.3618(3)	3	1	1.4(4)
O5	0.1696(16)	0.3498(16)	0.0311(6)	2	1	3.2(4)
O6	0.5167(12)	0.0264(13)	0.6947(5)	3	1	2.2(3)
O7	0.4225(12)	0.3134(10)	0.1259(4)	3	1	2.1(4)
O8	0.0793(13)	0.6422(12)	0.4624(5)	3	1	2.3(3)
O9	0.2276(12)	0.2541(12)	0.7972(5)	3	1	2.3(3)
O10	0.3928(13)	0.0522(16)	0.0460(5)	3	1	3.4(3)
O11	0.0647(9)	0.3778(10)	0.3791(3)	3	1	1.4(3)
O12	0.2966(11)	0.0423(11)	0.7118(4)	3	1	1.8(3)
O13	0.3824(13)	0.0578(12)	0.6205(4)	3	1	2.7(4)
O14	0.0431(12)	0.4015(10)	0.9560(3)	3	1	1.9(3)
O15	0.2537(8)	0.0343(10)	0.2074(4)	3	1	1.5(4)
O16	0.3110(13)	0.4024(16)	0.8696(6)	3	1	3.2(3)
O17	0.6371(12)	0.0788(12)	0.5393(4)	3	1	2.1(4)
O18	0.2491(11)	0.2310(10)	0.2058(4)	3	1	1.8(3)
O19	0.2492(17)	0.4699(11)	0.7923(4)	3	1	2.9(4)
O20	0.0396(11)	0.2974(11)	0.2884(4)	3	1	1.9(3)
O21	0.2960(16)	0.3685(14)	0.3762(4)	3	1	2.9(4)
O22	0.6157(13)	0.0265(13)	0.0462(6)	3	1	2.7(3)
O23	0.6430(11)	0.5673(11)	0.5315(4)	3	1	1.8(3)
O24	0.0980(12)	0.3939(12)	0.8752(5)	3	1	2.4(3)
O25	0.1934(13)	0.0920(15)	0.1309(4)	3	1	2.6(3)
O26	0.5912(12)	0.1347(13)	0.4632(4)	3	1	2.0(3)
O27	0.2860(9)	0.2563(9)	0.7131(3)	3	1	1.4(3)
O28	0.3539(13)	0.1897(12)	0.9711(4)	3	1	1.9(3)
O29	0.4644(15)	0.2584(14)	0.2081(5)	3	1	2.5(4)
O30	0.3766(11)	0.3036(15)	0.6194(3)	3	1	2.3(4)
O31	0.1524(13)	0.3131(13)	0.6354(5)	3	1	2.4(3)

Окончание таблицы 2.

Позиция	x/a	y/b	z/c	Q	q	$B_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$
O32	0.0916(14)	0.1993(14)	0.8719(5)	3	1	3.0(3)
O33	0.1434(9)	0.5875(11)	0.5377(3)	3	1	1.6(3)
O34	0.2558(11)	0.2994(10)	0.2890(4)	3	1	1.9(3)
O35	0.0320(11)	0.6268(12)	0.9578(4)	3	1	2.1(3)
O36	0.4457(11)	0.2552(8)	0.2951(3)	3	1	1.6(3)
O37	0.1241(12)	0.2171(13)	0.9583(4)	3	1	2.4(3)
O38	0.4805(9)	0.5074(9)	0.3064(4)	3	1	1.5(3)
O39	0.4435(14)	0.5541(16)	0.6268(4)	3	1	3.0(3)
O40	0.2464(12)	0.4426(11)	0.7090(3)	3	1	2.1(5)
O41	0.2278(13)	0.1235(17)	0.0444(5)	3	1	3.2(4)
O42	0.5772(13)	0.1183(13)	0.3697(4)	3	1	2.5(4)
ОН	0.5433(34)	0.2709(33)	0.2709(33)	3	1	1.0(6)

Таблица 3. Состав позиций и характеристика координационных полиэдров амаблита-(Ce)

Позиция	Состав ($Z = 3$)	КЧ	Расстояние, $\text{\AA}$		
			Минимальное	Максимальное	Среднее
Z1.1	Zr _{0.9} Ti _{0.1}	6	1.93(1)	2.17(1)	2.05
Z1.2	Zr _{1.0}	6	1.98(1)	2.12(1)	2.04
Z1.3	Zr _{0.97} Hf _{0.03}	6	2.04(1)	2.13(1)	2.08
M1.1	Mn _{0.6} Ce _{0.4}	6	2.24(1)	2.49(1)	2.37
M1.2	Mn _{0.79} Ca _{0.21}	6	2.17(1)	2.65(1)	2.42
M1.3	Mn _{1.0}	6	2.15(1)	2.524(8)	2.36
M1.4	Na _{1.0}	6	2.00(1)	2.69(1)	2.31
M1.5	Ce _{0.9} Mn _{0.1}	6	2.01(1)	2.27(1)	2.15
M1.6	Ca _{0.85} Ce _{0.15}	6	2.002(8)	2.42(1)	2.28
M2.1	(Mn,Fe) _{0.4}	5	1.93(4)	2.42(1)	2.24
M2.2	(Mn,Fe) _{0.7}	4	2.12(2)	2.23(1)	2.16
M2.3	(Mn,Fe) _{0.9}	4	2.129(8)	2.36(1)	2.19

Каждая из двух других видообразующих позиций *M3* и *M4* на оси третьего порядка по обе стороны от центров девятичленных кремнекислородных колец Si₉O₂₇ расщеплена в рамках *R*-симметрии на две позиции, находящиеся на коротких расстояниях друг от друга и статистически заселенные атомами Si и Nb. Расщепление в *P*-ячейке сохраняется, однако распределение катионов по этим позициям в *P3*-модели детализировано. На двух осях третьего порядка, как в *M3*-, так и в *M4*-позициях, наблюдается обычная ориентация SiO₄-тетраэдров внутрь межкольцевой полости *N5*, а октаэдры Nb развернуты наружу от полости. Однако на третьей оси с координатами (0.33, 0.66, *z*) позиции *M3* и *M4* занимают только атомы Si, а их тетраэдры попарно развернуты в противоположные

стороны от полости *N5*. Все четыре позиции *M3* и *M4* заселены статистически и частично вакантные.

Катионы Na в *R*-ячейке занимают пять позиций без расщепления (за исключением позиции *N2*, расщепленной на две) и одна из них смешанная Na_{0.89}K_{0.09}Ce_{0.02}. Как показывает переход в *P*-ячейку, среди 15 независимых позиций четыре находятся на укороченных расстояниях друг от друга и заняты атомами Na, а атомы Ce и K не полностью заселяют собственные позиции. Анионные позиции *X1* и *X2*, расположенные на оси третьего порядка, как и в *R*-ячейке, заняты атомами O, OH-группами и молекулами воды.

Результаты сравнения амаблита-(Ce) с низкокальциевыми представителями группы эвдиалита даны в табл. 4, где приведены суммарная статистически реализуемая заселенность полиэдров

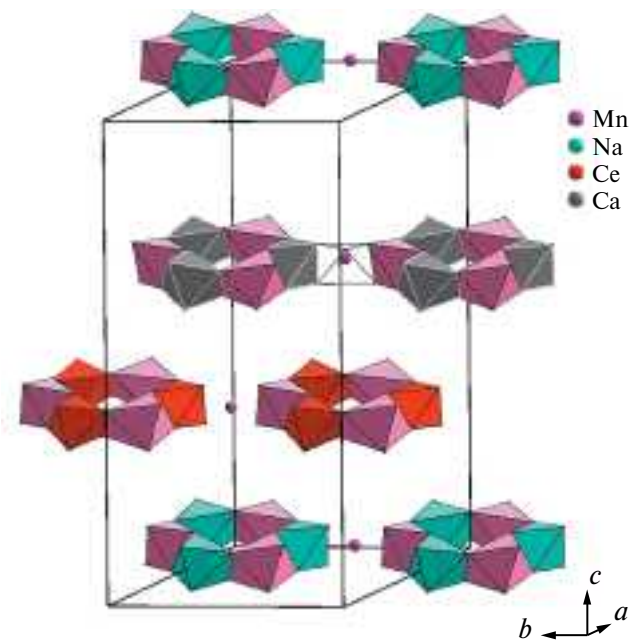


Рис. 1. Упорядочение Mn, Ca, Ce и Na в октаэдрах шестичленного кольца вокруг трех кристаллографически независимых осей третьего порядка и распределение *M2*-катионов между ними на высоте *z* ~0, ~0.33, ~0.66.

в *R3*-структурах и индивидуальная в *P3*-моделях. Низкокальцевые минералы, как правило, относятся к структурным типам онейллита или раслакита или являются промежуточными членами твердых растворов между ними. В отличие от

высококремнистых представителей, к которым относятся раслакит и сергеванит, в структуре амаблита со структурным типом онейллита осевые тетраэдры содержат вакансии, особенно позиция *M3*, частично занятая атомами Si и Nb.

Комбинация структурных особенностей отличает амаблит-(Ce) от наиболее близкого по составу минерала той же подгруппы – воронковита $\text{Na}_{15}[(\text{Mn}, \text{Ca})_3(\text{Na}, \text{Ca})_3]\text{Fe}^{2+}_3\text{Zr}_3\text{Si}_2(\text{Si}_{24}\text{O}_{72})(\text{OH}, \text{O})\cdot 4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [34]. Наиболее важное различие касается заполнения октаэдров шестичленного кольца. Второе отличие от воронковита касается группы ключевых позиций *M2* между параллельными ребрами октаэдров соседних описанных выше шестерных колец, занятых атомами Mn^{2+} вместо одной статистически заполненной группы позиций $[\text{Fe}^{\text{IV}}_{1.5}\text{Zr}^{\text{V}}_{0.65}\text{Na}^{\text{VI}}_{0.55}(\text{Ti}, \text{Nb})^{\text{V}}_{0.3}]$ в воронковите [34].

ВЫВОДЫ

Таким образом, распределение катионов по позициям *P*-структуры амаблита-(Ce) в целом соответствует найденному в рамках *R*-структуры, но исследование с понижением симметрии позволило установить ряд новых закономерностей катионного упорядочения в этом минерале. Результатом упорядочения катионов в структуре амаблита-(Ce) является минимальное количество смешанных позиций по сравнению с более высокой симметрией. Предположительно, в структурах раслакита, воронковита и онейллита и промежуточных членов этого ряда возможна подобная детализация

Таблица 4. Состав (*Z* = 3) и характеристика полиэдров в ключевых позициях низкокальцевых эвдиалитов

Минерал	<i>M1.1</i>	<i>M1.2</i>	<i>M2</i>	<i>Z</i>
<i>R3</i> -амаблит-(Ce) [28]	$[\text{Mn}_{2.49}\text{Ce}_{0.3}\text{Ca}_{0.21}]$	$[\text{Ce}_{1.14}\text{Na}_{1.05}\text{Ca}_{0.81}]$	$^{\text{V,IV,V}}[\text{Mn}_{1.05}\text{Fe}_{0.9}]$	$[\text{Zr}_{2.85}\text{Ti}_{0.12}\text{Hf}_{0.03}]$
<i>P3</i> -амаблит-(Ce) [наст. раб.]	$[\text{Mn}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}]$ $[\text{Mn}_{0.79}\text{Ca}_{0.21}]$ $[\text{Mn}_1]$	$[\text{Na}_1]$ $[\text{Ce}_1]$ $[\text{Ca}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}]$	$^{\text{IV}}[\text{Mn}_{0.9}]$ $^{\text{IV}}[\text{Fe}_{0.7}]$ $^{\text{V}}[\text{Mn}_{0.4}]$	$[\text{Zr}_{0.74}\text{Ti}_{0.26}]$ $[\text{Zr}_1]$ $[\text{Zr}_{0.96}\text{Hf}_{0.04}]$
<i>P3</i> -эвдиалит [26]	$[(\text{Mn}, \text{Fe})_{0.8}\text{Ca}_{0.2}]$ $[\text{Ca}_1]$ $[(\text{Mn}, \text{Fe})_1]$	$[\text{Ca}_1]$ $[(\text{Mn}, \text{Fe})_1]$ $[\text{Ca}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}]$	$^{\text{IV,VI}}[\text{Zr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}]$ $^{\text{V}}[\text{Na}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}]$ $^{\text{V}}[\text{Na}_1]$	$[\text{Zr}_{0.93}\text{Hf}_{0.07}]$ $[\text{Zr}_1]$ $[\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}]$
<i>R3</i> -сергеванит [31]	$[\text{Mn}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}]$	$[\text{Ca}_{2.8}\text{REEe}_{0.2}]$	$[\text{Na}_{2.4}\text{Fe}^{2+}]_{0.6}^{\text{IV,VI}}$	$[\text{Zr}_{2.75}\text{Nb}_{0.25}]$
<i>P3</i> -сергеванит [27]	$[\text{Mn}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}]$ $[\text{Mn}_1]$ $[\text{Ca}_1]$	$[\text{Ca}_1]$ $[\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}]$ $[\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}]$	$^{\text{V}}[\text{Na}_1]$ $^{\text{VI}}[\text{Fe}_{0.7}\text{Na}_{0.3}]$ $^{\text{V}}[\text{Na}_1]$	$[\text{Zr}_{0.96}\text{Hf}_{0.04}]$ $[\text{Zr}_1]$ $[\text{Zr}_{0.86}\text{Nb}_{0.14}]$
<i>R3</i> -раслакит [32]	$[\text{Fe}_{2.2}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}]$	$[\text{Ca}_{2.7}\text{REE}_{0.3}]$	$^{\text{V}}[\text{Na}_{1.5}]^{\text{IV}}[\text{Zr}_{0.9}]$ $^{\text{V}}[\text{Mn}_{0.6}]$	$[\text{Zr}_{2.99}\text{Hf}_{0.1}]$
<i>R3</i> -онейллит [33]	$[\text{Mn}]_3$	$[\text{Ca}_3]$	$[\text{Fe}^{\text{V}}_{1.43}\text{Mn}^{\text{V}}_{0.96}\text{Zr}^{\text{V}}_{0.25}]$	$[\text{Zr}_3]$
<i>R3</i> -воронковит [34]	$[\text{Mn}_{2.1}\text{Ca}_{0.72}\text{Ce}_{0.18}]$	$[\text{Na}_{1.35}\text{Ca}_{1.05}\text{Ce}_{0.45}]$ $[\text{Sr}_{0.15}]$	$[\text{Fe}^{\text{IV}}_{1.5}\text{Zr}^{\text{V}}_{0.65}\text{Na}^{\text{VI}}_{0.55}]$ $(\text{Ti}, \text{Nb})^{\text{V}}_{0.3}]$	$[\text{Zr}_3]$

Примечание. Квадратными скобками выделены составы позиций, римскими надстрочными цифрами обозначены координационные числа катионов.

в распределении состава в результате понижения симметрии при сочетании химического состава (низкое содержание кальция) с необычными условиями кристаллизации.

Работа проведена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” в части рентгеноструктурного анализа P3-амаблита, а также при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-77-10065-П). Минералогические исследования и определение химического состава выполнены в соответствии с темой государственного задания (номер государственной регистрации 124013100858-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Urusov V.S.* // *Geol. Ore Deposits*. 2007. V. 49. P. 497. <https://doi.org/10.1134/S107570150707001X>
2. *Bermanec M., Vidović N., Gavryliv L. et al.* // *Geosci. Data J.* 2024. V. 11. P. 69. <https://doi.org/10.1002/gdj3.177>
3. *Bermanec M., Vidović N., Ma X., Hazen R.M.* // *Minerals*. 2024. V. 14. P. 387. <https://doi.org/10.3390/min14040387>
4. *Krivovichev S.V., Krivovichev V.G., Hazen R.M.* // *Eur. J. Mineral.* 2018. V. 30. P. 321. <https://doi.org/10.1127/ejm/2018/0030-2694>
5. *Holland T., Powell R.* // *Am. Mineral.* 1996. V. 81. P. 1425. <https://doi.org/10.2138/am-1996-11-1215>
6. *Yang H., Hirschmann M.M.* // *Am. Mineral.* 1995. V. 80. P. 916. <https://doi.org/10.2138/am-1995-9-1006>
7. *Mottana A., Murata T., Wu Z.Y.* // *Phys. Chem. Mineral.* 1997. V. 24. P. 500. <https://doi.org/10.1007/S002690050065>
8. *Паниковровский Т.Л., Яковенчук В.Н., Кривовичев С.В.* // *Зап. Рос. минерал. о-ва*. 2023. Т. 152. № 2. С. 94. <https://doi.org/10.31857/S0869605523020041>
9. *Hawthorne F.C.* // *Eur. J. Mineral.* 2016. V. 28. P. 513. <https://doi.org/10.1127/ejm/2016/0028-2538>
10. *Зарубина Е.С., Расцветаева Р.К., Русаков В.С. и др.* // *Журн. структур. химии*. 2024. Т. 65. № 6. С. 127721. https://doi.org/10.26902/JSC_id127721
11. *Аксенов С.М., Зарубина Е.С., Расцветаева Р.К. и др.* // *Литосфера*. 2024. Т. 24. № 2. С. 264. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-264-283>
12. *Аксенов С.М., Портнов А.М., Чуканов Н.В. и др.* // *Кристаллография*. 2016. Т. 61. № 3. С. 380. <https://doi.org/10.7868/S0023476116030024>
13. *Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Чуканов Н.В., Тремль Г.* // *Докл. РАН*. 2013. Т. 452. № 5. С. 525. <https://doi.org/10.7868/S0869565213300154>
14. *Чуканов Н.В., Пеков И.В., Расцветаева Р.К.* // *Успехи химии*. 2004. Т. 73. С. 227. <https://doi.org/10.1070/RC2004v073n03ABEH000825>
15. *Chukanov N.V., Vigasina M.F., Rastsvetaeva R.K. et al.* // *J. Raman Spectr.* 2022. V. 53. P. 1188. <https://doi.org/10.1002/jrs.6343>
16. *Chukanov N.V., Rastsvetaeva R.K., Zubkova N.V. et al.* // *J. Raman Spectr.* 2024. <https://doi.org/10.1002/jrs.6656>
17. *Вайтмиева Ю.А., Чуканов Н.В., Вугасина М.Ф. и др.* // *Журн. структур. химии*. 2024. Т. 65. № 7. С. 128968. https://doi.org/10.26902/JSC_id128968
18. *Mikhailova J.A., Stepenshchikov D.G., Kalashnikov A.O., Aksekov S.M.* // *Minerals*. 2022. V. 12. P. 224. <https://doi.org/10.3390/min12020224>
19. *Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Аксенов С.М.* *Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис*. Нижний Новгород: Изд-во НГУ, 2012. 229 с.
20. *Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Pekov I.V. et al.* // *Minerals*. 2020. V. 10. P. 587. <https://doi.org/10.3390/min10070587>
21. *Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V.* // *Minerals*. 2020. V. 10. P. 720. <https://doi.org/10.3390/min10080720>
22. *Расцветаева Р.К., Хомяков А.П., Некрасов Ю.В.* // *Кристаллография*. 1999. Т. 44. № 5. С. 824. eLibrary ID: 14997806
23. *Аксенов С.М., Расцветаева Р.К.* // *Кристаллография*. 2013. Т. 58. № 5. С. 660. <https://doi.org/10.7868/S0023476113040024>
24. *Aksekov S.M., Kabanova A.A., Chukanov N.V. et al.* // *Acta Cryst. B*. 2022. V. 78. P. 80. <https://doi.org/10.1107/S2052520621010015>
25. *Розенберг К.А., Расцветаева Р.К., Аксенов С.М.* // *Сб. докл. Междунар. минералог. семинара “Минералогическая интервенция в микро- и наномир”*. Сыктывкар, 9–11 июня 2009. С. 149.
26. *Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В.* // *Кристаллография*. 2021. Т. 66. № 6. С. 884. <https://doi.org/10.31857/S0023476121060308>
27. *Расцветаева Р.К.* // *Вестн. геонаук*. 2023. № 8. С. 26. <https://doi.org/10.19110/geov.2023.8.3>
28. *Chukanov N.V., Zolotarev A.A., Schäfer Ch. et al.* // *Mineral. Mag.* 2024. <https://doi.org/10.1180/mgm.2024.26>
29. *Андрианов В.И.* // *Кристаллография*. 1987. Т. 32. С. 228.
30. *Hawthorne F.C., Ungaretti L., Oberti R.* // *Can. Mineral.* 1995. V. 33. P. 907.
31. *Chukanov N.V., Aksekov S.M., Pekov I.V. et al.* // *Can. Mineral.* 2020. V. 58. P. 421. <https://doi.org/10.3749/canmin.2000006>
32. *Екименкова И.А., Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В.* // *Докл. РАН*. 2000. Т. 374. № 3. С. 352.
33. *Johnsen O., Grice J.D., Gault R.A.* // *Can. Mineral.* 1999. V. 37. P. 865.
34. *Rastsvetaeva R.K., Khomyakov A.P.* // *Crystallography Reports*. 2000. V. 45. № 2. P. 219. <https://doi.org/10.1134/1.171167>

DISSYMMETRIZATION IN EUDIALYTE-GROUP MINERALS. I. A MODEL OF ORDERED CATION ARRANGEMENT IN THE CRYSTAL STRUCTURE OF AMABELLITE-(Ce) USING THE $P3$ SYMMETRY

© 2024 R. K. Rastsvetaeva^{a,*}, S. M. Aksenov^{b,c}, V. M. Gridchina^a, N. V. Chukanov^d

^a*Shubnikov Institute of Crystallography, Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics,
National Research Centre "Kurchatov institute," Moscow, Russia*

^b*Laboratory of Arctic Mineralogy and Material Sciences, Kola Science Center,
Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

^c*Geological Institute, Kola Science Center, Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

^d*FRC of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, RAS, Chernogolovka, Russia*

*e-mail: rast.crys@gmail.com

Abstract. The crystal structure of the recently discovered eudialyte group mineral, amabellite-(Ce) $\text{Na}_{15}[(\text{Ce}_{1.5}\text{Na}_{1.5})\text{Mn}_3]\text{Mn}_2\text{Zr}_3\text{Si}[\text{Si}_{24}\text{O}_{69}(\text{OH})_3](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, found in the hyperagpaitic pegmatite of the Saint-Amable massif (Canada), has been solved by X-ray structural analysis within the space group $R3$. Amabellite-(Ce) is a member of the eudialyte group with the lowest calcium content and differs from other members of this group by the dominance of lanthanides in the part of the edge-sharing octahedra of the six-membered ring. The unit cell parameters of the mineral are: $a = 14.1340(2)$, $c = 30.378(1)$ Å, $V = 5255.6(3)$ Å³. A model of the cation distribution in the crystal structure of amabellite-(Ce) within the low-symmetry space group $P3$ has been proposed. The obtained 162 independent positions were refined in the isotropic-anisotropic approximation of atomic displacements using $3968 F > 3\sigma(F)$, $R = 4.6\%$. Despite the fairly close results, the transition from space group $R3$ to $P3$ allows for more detailed information on the local distribution of a number of elements over the framework positions. A comparison was made between the crystal structure models of amabellite within the symmetries $R3$ and $P3$, as well as other low-calcium eudialyte group minerals previously studied within several space groups.